

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-215691

(43)Date of publication of application : 20.09.1991

(51)Int.Cl. C25C 1/00
C25C 1/20

(21)Application number : 02-010996

(71)Applicant : KONICA CORP

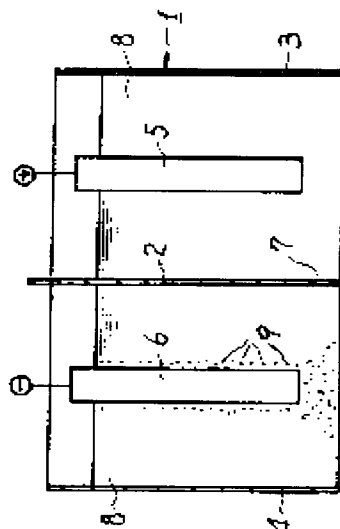
(22)Date of filing : 19.01.1990

(72)Inventor : GOSHIMA NOBUTAKA
KOBOSHI SHIGEHARU

(54) METHOD AND DEVICE FOR RECOVERING SILVER FROM PHOTOGRAPHIC PROCESSING SOLUTION**(57)Abstract:**

PURPOSE: To effectively recover silver at a high current density and a low electrolytic voltage at the time of recovering silver from a photographic processing soln. contg. a thiosulfite using an electrolytic device by forming an opening at a spot of a diaphragm where the anode and cathode are not opposed to each other.

CONSTITUTION: The box type electrolytic cell 1 of PVC, etc., is separated by a flat diaphragm 2 of 'Tetoron (R)' woven fabric, etc., into an anode chamber 3 and a cathode chamber 4. A graphite anode 5 and a stainless steel cathode 6 are respectively set in both chambers 3 and 4, and one or ≥ 2 openings 7 are formed at a spot at the lower part of the diaphragm 2 where the anode 5 and the cathode 6 are not opposed to each other. A photographic processing soln. contg. a thiosulfite is charged into the cell 1 as an electrolyte 8, and reduced metallic silver grains 9 are deposited on the surface of the cathode 6 by electrolysis. As a result, the decrease in current efficiency, increase in electrolytic voltage and generation of silver sulfide due to the presence of the diaphragm 2 and the thiosulfite are prevented, and silver is effectively recovered.



⑬ Int. Cl.⁵C 25 C 1/00
1/20

識別記号

3 0 1 A

庁内整理番号

6919-4K
6919-4K

⑭ 公開 平成3年(1991)9月20日

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全7頁)

⑮ 発明の名称 写真処理液からの銀回収方法及び装置

⑯ 特 願 平2-10996

⑰ 出 願 平2(1990)1月19日

⑱ 発 明 者 五 嶋 伸 隆 東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式会社内
 ⑲ 発 明 者 小 星 重 治 東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式会社内
 ⑳ 出 願 人 コニカ株式会社 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号
 ㉑ 代 理 人 弁理士 森 浩 之

明 細 書

1. 発明の名称

写真処理液からの銀回収方法及び装置

2. 特許請求の範囲

(1) 隔膜により陽極室及び陰極室に区画された電解装置を使用してチオ硫酸塩を含有する写真処理液から銀を回収する方法において、前記隔膜の陽極及び陰極が対向しない箇所に開口部を形成したことを特徴とする写真処理液からの銀回収方法。

(2) 隔膜により陽極室及び陰極室に区画された電解装置を使用してチオ硫酸塩を含有する写真処理液から銀を回収する方法において、前記隔膜の陽極及び陰極が対向しない箇所に開口部を形成し、かつ電解液中にアミン類、グリコール類及びポリビニルピロリドン類から選択される少なくとも1種の化合物を添加することを特徴とする写真処理液からの銀回収方法。

(3) 隔膜により陽極室及び陰極室に区画された、チオ硫酸塩を含有する写真処理液から銀を回収するための装置において、該装置の陽極を陽陰極が

対向しない箇所に開口部を形成した袋状隔膜に收容したことを特徴とする写真処理液からの銀回収装置。

(4) 開口部を形成した隔膜の開口率が30%以下である請求項3に記載の銀回収装置。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、チオ硫酸塩を含有する写真処理液からの電解反応によって銀を回収する方法及び装置に関し、より詳細には写真処理工程においてチオ硫酸塩を含有する定着液及び漂白定着液等から隔膜電解槽を使用して電解反応により銀を電析回収する際に、前記隔膜の存在や前記チオ硫酸塩に起因して生ずる電流効率の低下や電解電圧の上昇及び硫化銀発生を防止する方法及び装置に関する。

(従来技術)

感光材料は画像露光の後、例えばペーパー感光材料処理においては、発色現像、漂白定着、水洗及び／又は安定化の処理工程を経て処理される。そしてこのような写真処理工程は、発色現像工程、

漂白工程、漂白定着工程、定着工程、安定化工程、水洗工程等の工程を含み、各工程は別個の処理槽において行われる。各処理工程における処理液中には感光材料の乳剤中から溶解した銀イオンが存在し処理時間の経過に従って該銀イオン濃度は徐々に上昇する。特に写真処理は感光材料中のハロゲン化銀と処理液のいわゆる不均一反応であり、処理液中の各種処理薬剤がゼラチン膜中を移動してはじめて反応が起こり、又その反応副生成物が前記ゼラチン膜中を移動して処理液中に拡散していくという条件の下で行われる。従って処理液中に反応副生成物が多量に存在してくると、写真処理性能にも影響が生じてくるために、特に銀イオンが蓄積した劣化処理液は新規処理液の補充によるオーバーフローとして取り出し、あるいは劣化液として抜き出して交換し、あるいは銀成分回収を目的とした電解設備を処理槽に連結し、処理液を該電解設備の電解槽と前記処理槽間で循環して処理液中の銀イオンを前記電解槽内で電解反応により回収するインライン再生等の諸方法を用いて

処理が行われている。なお前述のオーバーフローにより取り出された処理液及び抜き出し及び交換された劣化液も電解法によりその中に含まれる銀イオンの回収が行われることが一般的である。

従来の前記銀回収用電解法は、陽極と陰極を収容した無隔膜電解槽に前記高濃度の銀イオンを含む処理液を導入し陰極上で銀(I)イオンの還元を行って金属銀を該陰極上に析出させるかあるいは陰極室中に浮遊させて電解(処理)液から分離し回収するようにしている。しかしこの方法では写真処理液中に含有される鉄錯塩中の鉄イオン(Ⅱ及びⅢ)が陽極上で酸化される反応(鉄(Ⅱ)→鉄(Ⅲ))と陰極上で還元される反応(鉄(Ⅲ)→鉄(Ⅱ))の両反応から成る酸化還元反応が生じ、電流が無駄に消費されて銀回収に有効に利用されず電流効率の上昇が望めなかった。

該欠点は鉄イオンが電解槽内を自由に泳動して陽極及び陰極の両極に接触して電子の授受を行ういわゆる酸化還元反応により生ずるもので電解槽に供給される電流のかなりの部分が無駄になると

考えられるため、両極間に隔膜を設けて前記電解槽を陽極室と陰極室に区画し該陰極室内で銀イオンの還元による金属銀の生成を行う方法が提案されている。この反応を行うと、副反応である鉄イオン(Ⅲ)の鉄イオン(Ⅱ)への還元反応は前記鉄イオン(Ⅲ)が消費されれば生じなくなり、以後は銀回収反応のみに電流が消費され高い電流効率で銀回収を行うことが可能になる。

(発明が解決しようとする問題点)

この隔膜電解による銀回収方法では、電流効率の上昇は確かに生ずるが期待されるほどではなく、更に隔膜の有する抵抗により電解電圧の上昇が見られて電力消費が大きくなって不経済となったり、又硫化銀も発生し易くなり、電解槽の清掃及び洗浄等の保守作業が必要となっている。

(発明の目的)

本発明は、隔膜を使用する電解反応によりチオ硫酸塩を含有する写真処理液から銀回収を行う際に、該銀回収電解を前記処理液中での硫化銀の発生を抑制しながら、高電流効率及び低電解電圧等

の有利な電解条件で行うことを可能にする銀回収方法及び装置を提供することを目的とする。

(問題点を解決するための手段)

本発明は、第1に隔膜により陽極室及び陰極室に区画された電解装置を使用してチオ硫酸塩を含有する写真処理液から銀を回収する方法において、前記隔膜の陽極及び陰極が対向しない箇所に開口部を形成したことを特徴とする写真処理液からの銀回収方法であり、第2に第1の方法を実施する際に電解液中にアミン類、グリコール類及びポリビニルピロリドン類から選択される少なくとも1種の化合物を添加する方法であり、第3に隔膜により陽極室及び陰極室に区画された、チオ硫酸塩を含有する写真処理液から銀を回収するための電解装置において、該電解装置の陽極及び陰極を該両極が対向しない箇所に開口部を形成した袋状隔膜に収容したことを特徴とする写真処理液からの銀回収装置である。

以下本発明を詳細に説明する。

本発明は、隔膜電解槽を使用する写真処理液中

の銀イオンの電解回収の際に、隔膜の例えば下部や背面のように陽極と陰極が対向していない箇所に開口部を形成することにより硫化銀発生を防止し、その結果電流効率を上昇させかつ電解電圧を低減させて効率的に銀回収処理を行おうとするものである。本発明では前記開口部を形成しない場合と比較して前記電流効率の上昇及び電解電圧の低下は著しく、その効果は飛躍的なものである。

本発明における前記隔膜の開口部形成は、前述の通り陽極及び陰極が対向しない箇所に行う。これは写真処理液中に含有される一方の電極室で酸化又は還元されて生成した鉄イオンや金属銀又は銀イオンが対極室へ流れ込んで再度逆に還元又は酸化されて元の状態に戻る酸化還元反応により電流の浪費が生ずることを防止するためである。従って平板型隔膜を使用する電解槽では電解槽の壁面に近接する電極から離れた箇所に開口部を形成し、又袋状隔膜を使用する電解槽では袋状隔膜の下面又は背面に開口部を形成することが好ましい。その開口率（（開口部面積）／（開口部が形成さ

れていない場合の隔膜の片面の面積））は開口部の形成箇所にも依存するが、最大30%とすることができ、その範囲内で開口部を形成しない場合より電流効率の改善がみられ、かつ電解電圧は前記開口部の開口率が大きくなるほど減少する。

本発明で使用される隔膜は、チオ硫酸塩を含有する写真処理液に対する耐性があれば特に限定されず、例えばイオン交換膜、素焼板、ポリプロピレン等の有機高分子材料繊維の焼結板、圧着板、各種織布、及び有機高分子材料粒子の焼結板及び圧着板等を使用することができる。該隔膜のイオン透過に対する抵抗値が大きくなると電解電圧が上昇し不経済になるばかりか、通常の電解槽に使用する直流電源では電力許容値の制限を受けて電圧上昇分だけ電流値が低下してしまい、所定量の電解反応が出来なくなったりする。従って前記隔膜の膜抵抗は単位電流密度当たり $200 \text{ V} / \text{A} / \text{cm}^2$ 以下であることが好ましい。

本発明における電解槽の構造は、平板状の隔膜を電解槽の中央に設置して陽極室及び陰極室に区

画するタイプよりも、いずれか一方の電極特に陽極を袋状隔膜で包囲することにより該隔膜内に陽極室を形成し前記袋状隔膜の周囲に容量の大きい陰極室を形成するタイプのものが好ましい。これは銀イオンの還元による銀回収反応が電解槽の陰極面での電解反応により生ずるものであるため、銀回収に関与しない陽極液を少なくして銀回収効率を高く出来るからである。しかし陰極室を広くするために隔膜を陽極に近付け過ぎると電流効率の低下や電解電圧の上昇が起こるため、隔膜設置位置は陽極面から3mm以上好ましくは5mm以上離れた箇所とすることが好ましい。

本発明の対象となる写真処理液はチオ硫酸塩を含む写真処理液であり、チオ硫酸塩は定着工程あるいは漂白定着工程で添加され該チオ硫酸塩は感光材料とともに引き続く工程にも若干量が送られるため、本発明は、定着工程、漂白定着工程、安定化工程及び水洗工程における写真処理液を対象とする。

なお開口部が形成された隔膜を使用するととも

に、チオ硫酸塩を含有する本発明の処理液（電解液）中にグリコール類、アミン類、ポリビニルピロリドン類等の化合物を添加すると、本発明の前記効果つまり電流効率の上昇及び電解電圧の低下等が更に改善することができる。

該添加化合物量は、グリコール類及びアミン類については電解液1ℓ当たり1～50g、好ましくは5～30gであり、ポリビニルピロリドン類については電解液1ℓ当たり0.01～50g、好ましくは0.05～30gである。

次に添付図面に基づいて本発明に使用できる銀回収用電解槽の好ましい例を説明するが、本発明方法に使用されあるいは本発明装置を構成する電解槽は、この電解槽に限定されるものではない。

第1図は、本発明において使用可能な平板隔膜型銀回収用電解槽の一例を示す概略縦断面図である。

壁面が電気絶縁性の有機高分子材料例えばポリ塩化ビニル樹脂から成る箱型の電解槽1はテトロン（商品名）織布等の平板隔膜2で陽極室3及び

陰極室4に区画され、両極室にはグラファイト製の陽極5及びステンレス製の陰極6がそれぞれ設置され、かつ前記隔膜2の下部の前記陽極5及び陰極6が対向しない部分には、1又は2以上の開口部7が形成されている。

写真処理工程の定着槽等から配管(図示略)を遡って供給される高濃度銀イオンを含む電解液8は、前記電解槽1内で電解処理され該電解液8中の銀イオンは前記陰極6表面で還元され金属銀粒子9として陰極6上に析出しあるいは陰極室4内に浮遊又は陰極室4の底板上に堆積し適宜回収される。

第2図は、本発明において使用可能な袋状隔膜付銀回収用電解槽の例を示す概略縦断面図である。

壁面が電気絶縁性の有機高分子材料例えばポリ塩化ビニル樹脂から成る箱型の電解槽11の側壁に近接して板状のグラファイト製陽極15が設置され、該陽極15を収容する陽極室13は前記側壁と側面視「コ」字状で下面に開口部17が形成された隔膜12により陰極室14と区画されている。電解槽11中央

には、円筒状のステンレス製回転陰極16が設置され該陰極16はモータ21の回転力を回転軸22及び連結板23を介して受け取るにより回転する。前記陽極室13及び陰極室14の少なくとも一方には、処理液供給パイプ(図示略)によりチオ硫酸塩及び銀イオンを含有する定着工程の処理液が電解液18として供給される。前記回転陰極16は前記陰極室14の電解液18を攪拌し該陰極16と電解液18中の銀イオンとの接触を促進している。該銀イオンは第1図の場合と同様に前記陰極16上で還元されて金属銀粒子として該陰極16上に析出し又は陰極室14内に浮遊しあるいは陰極室14の底板上に堆積し適宜回収される。

第3図は、本発明において使用可能な袋状隔膜付銀回収用電解槽の他の例を示す概略縦断面図である。

箱型の電解槽31内には板状の陽極35及び陰極36が設置され、該陽極35は、前記陰極36と反対側の背面側に上下2個の開口部37が形成され上面が開口する袋状の隔膜32に包囲され、該隔膜32が前記

電解槽31を陽極室33と陰極室34とに区画している。該陽極室33及び陰極室34の少なくとも一方には、処理液供給パイプ(図示略)によりチオ硫酸塩及び銀イオンを含有する定着工程の処理液が電解液38として供給され、同様に金属銀粒子39が陰極36上に析出し又は陰極室34内に浮遊しあるいは陰極室34の底板上に堆積し適宜回収される。

第1図、第2図及び第3図の各電解槽では、電流効率が向上しかつ電解電圧が低下して効果的に処理液中の銀イオンの電解による回収を行うことができる。又隔膜に開口部が形成される箇所が陽極が対向していない箇所であるため、陰極上で還元された金属銀粒子が前記開口部を遡って陽極に達し陽極上で酸化されて元の銀イオンに戻るといった酸化還元反応は殆ど生ずることがない。

(実施例)

以下に本発明方法によるチオ硫酸塩を含有する写真処理液からの銀回収の実施例を記載するが、該実施例は本発明を限定するものではない。

実施例1

隔膜に形成する開口部の効果を検討するために、第2図に示しかつ下記に示す仕様を有する箱型電解槽を使用して次の組成の漂白定着液のランニング液から、下記に示す電解条件で電解銀回収試験を行った。隔膜としては第1表に示すように、陽極の下面及び側面に開口部を形成した隔膜(本実施例)、開口部を形成しない隔膜(比較)及び陽極の対向位置に開口部を形成した隔膜(比較)を使用し、それぞれの隔膜について電流効率、電解電圧、硫化銀量及び銀イオン回収率を算出し、その結果を第1表に纏めた。

(隔膜型電解槽仕様)

電解槽サイズ：縦500mm×横500mm×高さ700mm

陽極：縦250mm×横500mm×厚さ10mmである市販のグラファイト板4枚を隔膜である袋状テトロン織布で包囲し使用

陰極：直径350mm×高さ500mmのステンレス鋼板(SUS316)を200回/分の回転数で使用

隔膜：テトロン(商品名)織布

(電解条件)

穴形成位置	開口率 %	電流効率 %	電解電圧 V	生成炭化銀 量 wt%	銀回收率 %
実施例	5	39.0	4.3	4.9	96.0
	10	41.4	4.2	2.3	96.2
	20	43.5	4.2	1.5	96.8
	25	42.8	4.1	1.1	97.3
	30	39.2	3.9	1.3	96.9
	35	36.8	3.7	1.2	96.5
比較	5	37.7	4.2	4.9	95.8
	10	37.3	3.9	4.7	95.7
	20	36.4	3.8	4.6	95.2
	25	34.8	3.6	4.5	95.3
	30	31.3	3.3	4.3	95.1
	35	28.2	3.2	4.3	95.6
	なし	38.8	4.3	5.1	95.8

实施例 2

(定着ランニング液の組成)

チオ硫酸アンモニウム	200 g / 2
無水重亜硫酸ナトリウム	18 g / 2
メタ亜硫酸ナトリウム	3 g / 2
EDTA-2Na	0.8 g / 2
炭酸ナトリウム	14 g / 2
銅イオン	5.63 g / 2
pH	7.4

第1表から明らかなように、隔膜の陽極と陰極が対向しない位置に開口部を形成すると、隔膜に開口部が形成されていない場合と比較して開口率が30%までは電流効率が高く、全ての場合に電解電圧が低く、生成硫化銀量が小さく、かつ銀イオン回収率が高くなっており、この傾向は開口率25%以下で特に顕著である。又対向しない箇所に開口部を形成した場合を対向する箇所に形成した場

第 2 表

陽極からの 距離 mm	電流効率 %	電解電圧 V	生成硫化銀量 wt%
1	38.7	5.4	3.1
2	40.3	4.8	2.3
3	42.6	4.4	1.7
4	43.0	4.3	1.7
5	43.4	4.2	1.5
6	43.8	4.1	1.4
8	44.5	4.1	1.4
10	43.9	4.0	1.3
20	44.0	3.9	1.1

实施例 3

実施例 1 で使用した電解槽及び漂白定着ランニング液を使用し、アミン類、グリコール類及びポリビ

ニルピロリドン類の添加効果を検討するために、該添加物を陽陰両極液に含む場合と含まない場合の電流効率、電解電圧及び生成硫化銀量(回収銀に対する重量%)を算出し比較した。その結果を第3表に示す。なお隔膜にはその陽極下面に対応する位置に開口率20%となるように開口部を形成し、電解条件は実施例1と同一とした。

第 3 表

添加化合物	含有濃度 g/l	電流効 率 %	電解電 圧 V	硫化銀 量 wt %
なし	0	40.7	4.1	2.5
PVP	0.5	42.3	4.2	0.3
	5.0	43.1	4.1	<0.1
	10.0	45.6	4.2	<0.1
EDA	5	41.7	4.3	0.5
	10	42.2	4.4	0.3
	30	42.4	4.4	0.3
EG	5	41.9	4.2	0.7
	10	42.8	4.3	0.5
	30	43.3	4.4	0.2

第 4 表

設 定 条 件		電流効 率 %	電解電 圧 V	硫化銀 量wt%
陽極電流密度	0.1A/dm ²	43.9	3.5	<0.1
	0.5	43.7	3.6	<0.1
	1.0	42.9	3.8	<0.1
	5.0	42.1	4.1	0.3
	10.0	41.8	4.2	0.5
	15.0	40.1	4.5	1.1
	20.0	37.6	4.9	1.6
隔膜抵抗	50V/A/cm ²	42.0	4.0	0.2
	100	42.2	4.1	0.2
	200	42.5	4.2	0.3
	300	42.4	4.5	0.6
	400	42.3	4.7	0.9

陰極：縦180mm×横120mm×厚さ2mmのステンレス銅板(SUS316)1枚を使用

隔膜：縦200mm×横150mm×厚さ3mmのポリプロピレン製編織焼結板1枚を使用し開口率20%平均開口径50μmで陽陰極の対向しない箇所に開口部を形成

(電解条件)

印加電流：0.9～36A(標準：9A)

第3表から明らかなように、チオ硫酸塩を含有する写真処理液中にアミン類、グリコール類又はポリビニルピロリドン類を添加すると、無添加の場合と比較して電流効率が上昇し硫化銀発生量が低下することが判る。

なお本実施例の添加化合物を陽極室の陽極液のみに添加して同一条件で銀回収を行ったが、その結果は第3表とほぼ同じであった。

実施例4

下記仕様を有する第3図に示した隔膜付電解槽を使用して実施例1の漂白定着ランニング液からの銀回収を行い、最適電流密度、隔膜抵抗について試験検討し、その結果を第4表に纏めた。なお本試験は他の条件を標準状態に設定し、陽極電流密度又は隔膜抵抗のみを変化させて、電流効率、電解電圧及び生成硫化銀量を測定した。

(隔膜付電解槽仕様)

電解槽サイズ：縦200mm×横200mm×高さ150mm

陽極：縦180mm×横120mm×厚さ5mmである市販のグラファイト板1枚を使用

陽極電流密度：0.5～20A/dm²(標準5A/dm²)

陰極電流密度：0.5～20A/dm²(標準5A/dm²)

陽極-隔膜間距離：5mm

電解液量：4ℓ

添加化合物：0.5g/lのポリビニルピロリドン
を陽極液中に添加

第4表から明らかなように、陽極電流密度を10.0A/dm²以下、特に5.0A/dm²以下にすると電流効率が上昇しかつ電解電圧を低下させる効果が大きく、かつ硫化銀生成量を小さくすることが出来ることが判る。又隔膜抵抗は単位電流当たり200V/A/cm²以下で特に電解電圧が低下し好ましいことが判る。

(発明の効果)

本発明方法は、隔膜電解法によりチオ硫酸塩を含有する写真処理液から銀回収を行う際に、陽陰極が対向しない箇所に開口部を形成した隔膜を使用して電解銀回収処理を行う方法である(請求項1)。該方法によると電流効率が上昇しかつ電解電圧が低下して低電力量で効果的な銀回収を行う

ことができる。

又隔膜に開口部を形成するだけでなく、電解液中にアミン類、グリコール類及びポリビニルピロリドン類を添加すると（請求項2）、前述の電流効率の上昇及び電解電圧の低下の傾向がより顕著になる。

更に陽陰極が対向しない箇所に穴が形成された袋状隔膜に陽極を收容した銀回収装置（請求項3）では、隔膜に形成した開口部による電流効率の上昇及び電解電圧の低下だけでなく、銀イオンの還元に直接関与しない陽極室体積を減少させ、つまり銀イオンに直接関与する陽極室の体積を増加させることにより、銀回収をより有効に行うことを可能にする。

この場合に隔膜を陽極に近付け過ぎると電流効率の低下や電解電圧の上昇を招くため、前記隔膜－陽極間距離は3mm以上とする（請求項4）ことが好ましい。

4. 図面の簡単な説明

第1図、第2図及び第3図は、それぞれ本発明

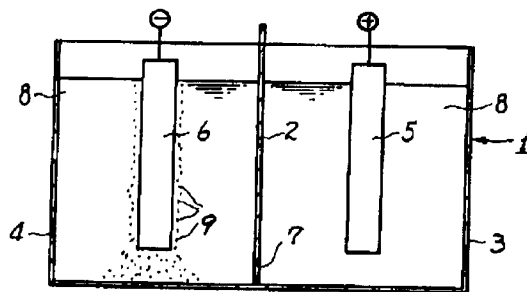
において使用可能な隔膜型銀回収用電解槽の一例を示す概略縦断面図である。

- 1、11、31・・・電解槽 2、12、32・・・隔膜
3、13、33・・・陽極室 4、14、34・・・陰極室
5、15、35・・・陽極 6、16、36・・・陰極
7、17、37・・・開口部 8、18、38・・・電解液
9、19、39・・・金属銀粒子 21・・・モータ
22・・・回転軸 23・・・連結板

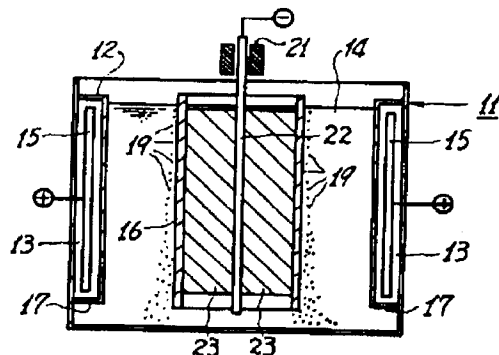
特許出願人 コニカ株式会社
同代理人 弁理士 森 浩 之



第1図



第2図



第3図

